

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-210344

(43)Date of publication of application : 20.08.1993

(51)Int.Cl.	G03H 1/02
	G02B 1/04
	G03C 1/73
	G03C 9/08
	G03F 7/004
	G03F 7/027
	G03F 7/028
	G03F 7/038

(21)Application number : 04-015830

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 31.01.1992

(72)Inventor : ISHIZUKA TAKESHI
TSUKAMOTO KOJI
KURAMITSU YOKO

(54) HOLOGRAM FORMING MATERIAL AND PRODUCTION OF HOLOGRAM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide the material exhibiting the optical characteristics equiv. to the optical characteristics of gelatin bichromate by using a photopolymerizable org. compd.

CONSTITUTION: This hologram forming material basically consists of the liquid fluorine-contained polymerizable monomer selected from fluorine-contained acrylate or fluorine-contained methacrylate, for example, any of 2,2,2-trifluoroethyl acrylate, 2,2,2-trifluoromethyl methacrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate and 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate or a mixture composed thereof, a matrix polymer having a carbazole ring and a photopolymn. initiator. Further, an epoxy compd. having an arom. ring, bromine or iodine is added to this material in order to improve the compatibility with the fluorine-contained monomer and a multifunctional monomer in the form of liquid is added thereto in order to improve the degree of polymn. of the fluorine-contained polymerizable monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-210344

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 2 B 1/04		7132-2K		
G 0 3 C 1/73		8910-2H		
9/08				
G 0 3 F 7/004	5 1 1			

審査請求 未請求 請求項の数9(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-15830	(71)出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22)出願日	平成4年(1992)1月31日	(72)発明者	石塚 剛 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	塚本 浩司 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	倉光 庸子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74)代理人	弁理士 井桁 貞一

(54)【発明の名称】 ホログラム形成材料とホログラムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 ホログラム形成材料に関し、光重合性の有機化合物を用いて重クロム酸ゼラチンに匹敵した光学的特性を示す材料を提供することを目的とする。

【構成】 弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる弗素含有重合性モノマ例えば、2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートの何れか或いはこの混合物と、カルバソール環を有するマトリックスポリマと、光重合開始剤とからなることを基本としてホログラム形成材料を構成しており、更に、弗素含有重合性モノマの相溶性を向上するために臭素基または沃素基をもつエポキシ化合物を添加し、また、弗素含有重合性モノマの重合度を向上ために液状をした多官能モノマを添加することを特徴としてホログラム形成材料を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる液状の弗素含有重合性モノマと、カルバゾール環を有するポリマと、光重合開始剤とからなることを特徴とするホログラム形成材料。

【請求項2】 前記弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる弗素含有重合性モノマが、2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートの何れか或いは当該化合物の混合物であることを特徴とする請求項1記載のホログラム形成材料。

【請求項3】 前記カルバゾール環を有するマトリックスポリマ100重量部に対し、該ポリマと相溶するポリカーボネート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ポリ-1-ビニルナフタレン、ポリ-2-ビニルナフタレン、ポリスチレン、ポリクロロスチレンの何れか或いは当該ポリマの混合物を100重量部以下添加してなることを特徴とする請求項1記載のホログラム形成材料。

【請求項4】 芳香族環または臭素または沃素を有するエポキシ化合物を前記弗素含有重合性モノマ100重量部に対して120重量部以下添加することを特徴とする請求項1記載のホログラム形成材料。

【請求項5】 液状多官能モノマを前記弗素含有重合性モノマ100重量部に対し80重量部以下することを特徴とする請求項1記載のホログラム形成材料。

【請求項6】 請求項1～5記載のホログラム形成材料を弗素含有重合性モノマより低沸点の溶剤に溶解してなる感光液を透明基板上に塗布し、溶剤乾燥を行なって感光膜を作り、必要に応じ透明基板または透明フィルムを被覆し、ホログラム記録用の光パターンを照射することを特徴とするホログラムの製造方法。

【請求項7】 前記の方法により得たホログラムをカルバゾール環を有する重合体を膨潤し得る溶媒に浸漬した後、取り出して該溶媒が完全に蒸発してしまう前にカルバゾール環を有する重合体の貧溶媒に浸漬し、次いで取り出して乾燥することを特徴とする請求項6記載のホログラムの製造方法。

【請求項8】 前記の方法により得たホログラムを更にカルバゾール環を有する重合体を膨潤もしくは溶解し得る溶媒とカルバゾール環を有する重合体の貧溶媒の混合液に浸漬し、次いで取り出して乾燥することを特徴とする請求項6記載のホログラムの製造方法。

【請求項9】 前記の方法により得たホログラムを更に40～140℃で加熱することを特徴とする請求項6記載のホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は体積位相型ホログラムの形成材料およびホログラムの製造方法に関する。

【0002】 ホログラムは、レーザー光など可干渉性の光の干渉波面をホログラム記録材料に屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布の形で記録したものである。例えば、光をハーフミラー等で分割し、一方を記録しようとする物体に照射し、その物体からの光（物体光）と分割したもう一方の光（参照光）を記録材料に照射する場合、記録材料には干渉波面が記録される。

【0003】 この記録パターンを現像処理により屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布として実現することによりホログラムが形成されている。本発明において提供するホログラムは、屈折率分布型に属する体積位相型ホログラムであって、理論上高い回折効率を得られることが知られており、また解像性の点でも優れている。

【0004】 次に、このホログラムに再び光を照射すると、干渉波面を形成したもう一方の光を再生することができる。このホログラフィ技術は3次元ディスプレイとして広く知られているが、そればかりでなく、その波長分離機能、光偏向機能、入射角選択機能および偏向選択機能などを利用し、光学素子としても検討されている。

【0005】 また、光学素子として、バーコード読み取り装置やレーザープリンタ用のビームスキャナ等に適用されており、ヘッドアップディスプレイ用ミキシングウインドなどへの適用も検討されている。

【0006】

【従来の技術】 従来、ホログラム材料としては漂白銀塩、重クロム酸ゼラチン、フォトポリマ、フォトレジスト、サーモプラスチック、無機ガラス、強誘電体など多くの材料が提案されている。

【0007】 然し、これら既知のホログラム記録材料は上記の特性を十分には満足しない。すなわち、漂白銀塩および重クロム酸ゼラチンはある程度まで実用化の域に達したものであるが、それでも漂白銀塩はホログラムにノイズが多く、また、通常の処理に加えて漂白処理が必要である。

【0008】 また、ホログラムが耐湿性、耐光性などの耐久性に劣るという問題がある。次に、重クロム酸ゼラチンは高い屈折率変調すなわち高い回折効率を得ることができ、解像性が高く、また、透明性が高いなど、優れたホログラム特性を示すものの、ホログラムの耐湿性が悪く、保存安定性や製造安定性の面での欠陥が指摘されている。

【0009】 そこで、有機材料を用いた多くの材料が提案されている。有機材料を用いた材料は、光架橋反応を利用した材料と光重合反応を利用した材料に大別することができる。

【0010】 光架橋反応を利用した材料では、特開昭53

-15153号等でカルバゾール環を含む重合体とハロゲン含有化合物からなる材料が提案されている。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと四活化炭素からなる膜厚4 μ mの感光膜をホログラム露光した後、溶剤処理を施すことで90%の高い回折効率が得られている。

【0011】また、光重合反応を利用した材料でも多くの材料が提案されている。例えば、特開平2-216180では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、多官能性モノマおよび光重合開始剤からなる材料が提案されており、例えば、多官能性モノマとしてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、重合開始剤として3,3',4,4'-（テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンおよび3,3'-カルボニビス（7-ジエチルアミノクマリン）を用いた膜厚9 μ mの感光膜をホログラム露光し、溶剤処理することで約80%の回折効率が得ている。

【0012】また、特公昭60-502125号では、エチレン性不飽和単量体と増感剤および分枝鎖状ポリエチレンイミンからなる材料が提案されており、例えば、バインダとしてポリ-N-ビニルピロリドン、不飽和単量体としてLiアクリレート、感光剤として分枝状ポリエチレンイミンおよびメチレンブルー等からなる膜厚5 μ mの感光膜をホログラム露光した後、溶剤処理することで約60%の回折効率が得ている。

【0013】これらの材料は、屈折率変調を実現するために溶剤浸漬という湿式の現像処理が必須であるが、一方では溶剤に浸漬する工程を要しない材料も提案されている。

【0014】米国特許第3,694,218号では、金属アクリレート等のエチレン性不飽和単量体と光重合開始剤からなる材料が提案されており、金属アクリレートとしてバリウムアクリレート等を、重合開始剤としてトルエンスルホン酸ナトリウム塩等を用いた液状の材料を10-20 μ mのガラス板間に封入し、これにホログラム露光することで、3%程度の回折効率が得ている。

【0015】また、米国特許第3,658,526号では、100℃以上の沸点を有するエチレン性不飽和単量体とバインダおよびフリーラジカル重合開始剤を用いた材料が提案されており、エチレン性不飽和単量体として、トリエチレングリコールジアクリレート、バインダとしてセルロースアセテートブチレート、重合開始剤としてイミダゾイルダイマ化合物を用いた材料を露光することでホログラムを製造している。

【0016】また、特開平2-3081では、バインダをセルロースアセテートブチレート、エチレン性不飽和モノマを2-フェノキシエチルアクリレートとN-ビニルカルバゾールの混合物とし、膜厚10 μ mの感光膜で回折効率53%を得ている。

【0017】更に、特開平03-36582では、アリルジグリコールカーボネートと、2,2-ビス（3,5-ジブromo-4-(2-

メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル）プロパンおよび光重合開始剤からなる材料をガラス板の間に挟み、加熱後に露光することで40%程度の回折効率を得ている。

【0018】このように、各種のホログラム材料が提案されているものゝ、現状では屈折率変調強度やホログラム膜の透明性等のホログラム特性の点で重クロム酸ゼラチンに匹敵するような特性を示す材料はなく、従来のホログラム材料は依然として改良すべき点を残している。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】有機化合物よりなるホログラム形成材料は重クロム酸ゼラチンのような無機化合物よりなる材料に較べて耐湿性や保存安定性などに優れた特性をもっているが、屈折率変調強度やホログラム膜の透明性等のホログラム特性の点では重クロム酸ゼラチンに及ばない。

【0020】そこで、光重合反応を利用した系で、これらの特性を満足するホログラム形成材料を提供することが課題である。

【0021】

【課題を解決するための手段】上記の課題は弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる液状の弗素含有重合性モノマ例えば、2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルアクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートの何れか或いはこの混合物と、カルバゾール環を有するマトリックスポリマと、光重合開始剤とからなることを基本としてホログラム形成材料を構成しており、更に、弗素含有重合性モノマの相溶性を向上するために芳香族環または臭素または沃素を有するエポキシ化合物を添加し、また、弗素含有重合性モノマの重合度を向上するために液状をした多官能モノマを添加することを特徴としてホログラム形成材料を構成することにより解決することができる。

【0022】

【作用】本発明に係るホログラム形成材料は、重合性モノマ、マトリックスポリマおよび光重合開始剤を主要な材料構成要素とするものである。

【0023】かかる光重合反応を利用するホログラム材料のホログラム作成の機構については既に、O plus E: No133, p105-116(1990)等で説明されている。それによると、感光膜内で均一に分布していた重合性モノマとマトリックスがホログラム露光することにより、光照射部でモノマが重合し、ポリマー化するに従って、周囲からモノマが移動して高密度化し、最終的に光照射部と未照射部でモノマの濃度差が生じる。

【0024】そして、マトリックスとモノマとの屈折率が

異なると、屈折率変調が形成されると云う機構が考えられている。従って、重合性モノマとマトリクスとの屈折率差がホログラムの屈折率変調強度を決定する重要なパラメータとなり、屈折率差が大きいほど大きい屈折率変調強度を得ることが可能になる。

【0025】本発明では、弗素含有アクリレートまたは弗素含有メタクリレートから選ばれる特定の弗素含有重合性モノマと、カルバソール環を含む重合体と、光重合開始剤を基本の材料構成要素としてホログラム材料が構成されている。

【0026】ここで、カルバソール環を含む重合体は高い屈折率を有しており、屈折率の低いモノマと組合せて使用することで、モノマとの間に大きな屈折率差を得ることのできる材料を提供することができる。

【0027】カルバソール環を含む重合体としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ビニルカルバゾールースチレン共重合体、ビニルカルバゾールー塩化ビニル共重合体、ビニルカルバゾールーブチルアクリレート共重合体、ビニルカルバゾールーメチルメタクリレート共重合体、ビニルカルバゾールービニルアントラセン共重合体、ビニルカルバゾールービニルピリジン共重合体、ハロゲン置換ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリカルバゾイルエチルアクリレート、ポリカルバゾイルエチルメタクリレート、ポリヨードビニルカルバゾールなどがある。

【0028】この中で特に有用な重合体はポリ-N-ビニルカルバゾール、臭素化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリカルバゾイルエチルアクリレート、ポリカルバゾイルエチルメタクリレートである。

【0029】また、カルバソール環を含む重合体に、この重合体と相溶し得る重合体を添加して使用しても良い。ここで、カルバソール環を含む重合体は一般に可塑性が低いと云う特性を有しており、添加剤を加えることにより可塑性を改良することができる。

【0030】添加剤として、ポリカーボネート、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリクロロステレン、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体などはカルバソール環を含む重合体100重量部に対して10重量部まで添加することができ、ポリ-1-ビニルナフタレンやポリ-2-ビニルナフタレンは100重量部まで添加することができる。

【0031】弗素含有重合性モノマは、屈折率が低く、高屈折率のマトリクスポリマと組合せて使用する場合に有利である。然し、弗素を含有する重合性モノマは多くの場合に他のポリマに対する相溶性が低く、感光膜が不透明化し易いと云う問題がある。

【0032】本発明では、ナフタレン環を有するポリマと組合せて使用するが、その際に感光膜が不透明化することのないように、特定のフッ素含有重合性単量体を使用する。

【0033】ここで、本発明で使用する弗素含有重合性単量体は、室温で液状をした2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、または、これら弗素含有重合性モノマの混合モノマである。

【0034】更に、これらのモノマに2,2,2,4,4,4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、β-(パーフロロオクチル)エチルメタクリレート、β-(パーフロロオクチル)エチルアクリレート、3(4(1-トリフロロメチル-2,2-ビス(ビス(トリフロロメチル)フロロメチル)エチルオキシ)ベンゾオキシ)2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の弗素含有重合性モノマを混合した混合モノマを使用することもできる。

【0035】光重合開始剤は光照射により上記重合性モノマを重合させるが、ホログラムを製造するレーザー光の波長に応じて増感剤を添加して使用することができる。本発明に係るホログラム形成材料で用いる光重合開始剤は、一般に知られているアクリル系やメタクリル系モノマ用の光重合開始剤を使用することができる。

【0036】すなわち、NIKKEI NEW MATERIALS: 1990年4月16日号、p43-49、材料技術: Vol. 2, 10, (1984), p1-17、0 plus E: No. 133, p105-116(1990)、フォトポリマハンドブック、フォトポリマー懇話会編: 工業調査会発行、初版、(1989)、p442-457等に記載のある多くの開始剤が使用できる。

【0037】例えば使用可能な光重合開始剤としては、ピレンーシクロペンタジエニル-鉄-ヘキサフルオロアンチモン酸塩、ピレンーシクロペンタジエニル-鉄-ヘキサフルオロリン酸塩、メチルエチルベンゼン-シクロペンタジエニル-鉄-ヘキサフルオロアンチモン酸塩、メチルエチルベンゼン-シクロペンタジエニル-鉄-ヘキサフルオロリン酸塩等の鉄-アーレン錯体などがある。

【0038】また、増感剤として、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、アクリジンオレンジ、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス-(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノンなどの第1のグループを使用することができる。

【0039】また、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、過酸化ベンゾイル、ジ(t-ブチルパーオキシ)フタレート、ジ(t-ブチルパーオキシ)テレフタレート、ジ(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート等の有機過酸化物、および増感剤として4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、3,3'-カルボニルビス(7-

ジエチルアミノクマリン), 2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン) シクロペンタノン, 2,6-ビス-(4-ジメチルアミノベンジリデン) シクロヘキサノンなどの第2のグループを使用することができる。

【0040】また、ベンゾイミダゾール, 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール, 2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル2量体, 2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル2量体, 2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス-(m-メトキシフェニル) イミダゾリル2量体, 2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル2量体, 等のイミダゾール類, および, 7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン, 2-メルカプトベンゾチアゾール, 5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール, 2-メルカプトベンゾオキサゾール, p-アミノベンゾフェノン, p-ジエチルアミノベンゾフェノン, p,p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン, p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン, 1H-1,2,4-トリアゾール-3チオール, 4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3チオール等の化合物から選ばれた組合せの混合物と、更には増感色素として3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン), 2,6-ビス-(4-ジメチルアミノベンジリデン) シクロヘキサノン, 2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン) シクロペンタノンなど第3のグループを使用することができる。

【0041】更に、本発明においては、添加剤を加えても良く、例えば、弗素含有重合性モノマとカルバゾール環を有する重合体との相溶性を向上するために、ジプロモフェニルグリシジルエーテル, トリプロモフェニルグリシジルエーテル, ジプロモ-メチルフェニルグリシジルエーテル, 1,2-エポキシエチルベンゼンなどの液状で比較的高屈折率のエポキシ化合物を使用することができる。

【0042】これらのエポキシ化合物は、本発明で使用するマトリクスや重合性単量体との相溶性が良く、重合性モノマの120重量%程度まで添加することができる。次に、エポキシ化合物を用いる場合、弗素含有重合性モノマ用光重合開始剤としては、前記第2のグループまたは第3のグループの材料を使用することが望ましい。

【0043】なお、鉄-アレーン錯体は、光エネルギーをもとにエポキシ化合物を重合させ得るために適さない。また、エポキシ化合物と併せて熱反応性のエポキシ用硬化剤を加え、ホログラム露光後加熱処理しても良く、例えば、無水フタル酸, 無水トリメリット酸, グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等の酸無水物, ヘキサメチレンジアミン, m-フェニレンジアミン等のアミン類, イソシアネート, 等を使用できる。

【0044】なお、弗素含有重合性モノマ用光重合開始剤として第3のグループの材料を使用した場合には、エポキシ化合物を光で重合させることはできないものゝ、加熱することで熱重合させることができるために新たに

エポキシ用硬化剤を添加しなくても良い。

【0045】また、弗素含有重合性モノマの重合度を高めるために多官能モノマを添加してもよい。この場合、多官能モノマは屈折率が低いことが望ましく、また感光膜を不透明化しないことが必要である。

【0046】使用できる多官能モノマとしては、グリセリンジメタクリレート, エチレングリコールジメタクリレート, ネオペンチルグリコールジメタクリレート, ネオペンチルグリコールジアクリレート, トリメチロールプロパントリメタクリレート, トリメチロールプロパントリアクリレートなどがあるが、添加量は、カルバゾール環を有する重合体100重量部に対して80重量部以下が適当である。

【0047】次に、本発明におけるホログラムの製造方法について説明する。まず、上記原料化合物を弗素含有重合性モノマよりも低沸点の溶媒に溶解して感光液を製造するが、溶媒としては、テトラヒドロフラン, テトラクロロメタン, クロロホルム, ジクロロメタン, 1,1,1-トリクロロエタン, ベンゼン, 等が使用できる。

【0048】本発明において使用する弗素含有重合性モノマは、大気圧での沸点が74℃-120℃であり、本発明で使用する溶媒よりも高沸点の溶媒は、塗布後の乾燥時に弗素含有化合物も同時に蒸発してしまうために不適當である。

【0049】そのため、使用する弗素含有化合物の沸点に応じて、溶媒も選択して使用することが望ましい。次に、この感光液をガラス, プラスチックフィルムなどに塗布して感光膜を製造する。

【0050】ここで、ガラス基板を使用する場合は、トリフロロプロパントリメトキシシラン等の弗素系のシランカップリング剤で表面処理しても良い。また、感光膜は更に、この上層にカバー用のガラス, プラスチックフィルム等を密着またはエアギャップを持たせて設置しても良い。

【0051】次に、通常ホログラム露光系を用いて、この感光膜を露光すると、先に説明したように膜内に屈折率変調を生じ、屈折率変調型のホログラムを形成できる。また、露光後、重合反応を促進し完了させるために140℃以下の温度で加熱するか、或いは紫外線照射を行っても良い。

【0052】なお、加熱した場合には、光で開始した重合反応がさらに進行するため、屈折率変調強度は向上する傾向にある。露光工程後、または加熱工程後、または紫外線照射工程後の感光膜は溶剤処理を行っても良い。

【0053】溶剤処理方法としては、次の三つの方法が可能である。

第1の溶剤処理方法: ジクロロメタン, クロロホルム, 四塩化炭素, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロエチレン, トリクロロエチレン, ベンゼン, テトラヒドロフラン, テトラヒドロピラン, またはこれらの混合溶剤から

10

20

30

40

50

選ばれる第1の溶剤と、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ブタノール、プロパノール、またはこれらの混合溶剤から選ばれる第2の溶剤の混合液に浸漬し、次いで取り出して乾燥する方法。

第2の溶剤処理方法：第1の溶剤に浸漬した後、第1の溶剤が感光膜から完全に蒸発してしまう前に第2の溶剤に浸漬し、次いで溶剤より取り出して乾燥する方法。

【0054】ここで、第1の溶剤としては、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼンおよび混合液を使用することができ、また、第2の溶剤としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、メチルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどを使用することができる。

【0055】この第1および第2の溶剤浸漬処理工程は、本質的にホログラム露光により光架橋したカルバソール環を有するポリマを膨潤・収縮することで、光照射部と光未照射部との間でカルバソール環を有するポリマの密度差を生じさせるものである。

【0056】本発明に係る露光工程では弗素含有モノマが重合反応するために公知の機構が必ずしも適用できないが、露光により生じたカルバソール環を有するポリマと弗素含有モノマとの密度分布が増強されて屈折率変化を拡大する効果がある。

第3の溶剤処理方法：グリセリンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルアクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、等の重合性モノマ、およびベンゾイン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、等の重合開始剤を、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン、トルエン、テトラヒドロフランまたはこれらの混合溶剤中に溶解した溶液を感光膜に接触させ、次いで、加熱または紫外線照射する方法がある。

【0057】この処理工程は、露光によって生じたカルバソール環を有する重合体と弗素含有単量体の密度分布を低屈折率の重合性単量体を膜に含浸させることでさらに増強する効果がある。

【0058】

【実施例】以下の各実施例で示されるホログラム特性の中で、透過型ホログラムの回折効率の測定には直線偏光 He-Ne レーザの632.8 nm光を用い、これを入射光と回折光が作る平面に垂直な偏光方向 (*s* 偏光) でホログラムに入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比 (η_s)、および *s* 偏光と垂直な偏光方向 (*p* 偏光) で入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比 (η_p) を示した。

【0059】また、ホログラムの膜厚は触針式膜厚計 (アルファステップ, テンコール社製) を用いて測定した。

実施例 1

テトラヒドロフラン (略称 THF) 4.5 g に、
ポリ-N-ビニルカルバゾール (以下 PVCz, アナン製) ・
..... 0.5 g
トリフロロエチルアクリレート (以下 3F-A, セントラル硝子製) 0.25 g
3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンの 25 wt%トルエン溶液 (以下 BTT B25, 日本油脂製) 0.10 g
4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(*p*-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン (以下 PYRAN1, コダック製) ・
..... 0.0005 g
を溶解して感光液を作製した。

【0060】これを 300 μ m ギャップのドクタブレードを用いて50×50×1mmのガラス基板上に塗布し、室温N₂雰囲気中で乾燥して感光膜を作製した。次いで、Arイオンレーザ (モデル95, Lexel製) の488 nm光を用い、空間周波数1800本/mm、縞の倒れ角0度の透過型ホログラム露光光学系を用い、出力400 mJ/cm²で露光した。

【0061】ここで、露光強度は2mW/cm²であり、光強度はパワーメータ (MODEL 212, COHERENT社製) で測定した。露光後に、ホログラムの回折効率を測定した結果、 $\eta_s=11\%$ また $\eta_p=6.3\%$ であった。

【0062】また、この膜に紫外線 (MODEL SB-125, SPECTRONICS CORP 製) を10分間照射し、オープン (DE61, ヤマト科学製) で80℃で1時間に亘って加熱後の膜厚は18 μ mであった。

実施例 2

実施例1において、トリフロロエチルアクリレート (以下 3F-A) に代えて、
2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート (以下 3F-M),
2,2,3,3-テトラフロロプロピルアクリレート (以下 4F-P A)
2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート (以下 4F-PM)
を用い、他は実施例1と同様に感光液を作り、ホログラム露光した。

【0063】また、実施例1においてTHFに代えてジクロロメタンを用い、また3F-Aに代えて、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート(以下6F-PA)

弗素含有重合性モノマとして3F-Mを用いたもの、 η_s は9.9%、 η_p は5.9%

"	4F-PA	"	"	7.5%	"	3.2%
"	4F-PM	"	"	7.3%	"	3.0%
"	6F-PA	"	"	10.1%	"	5.9%

弗素含有重合性モノマとして6F-PMを用いたもの、 η_s は7.5%、 η_p は3.0%であった。

実施例3

実施例1で作成した感光液を300 μ mギャップのドクターブレードを用い、50×50×1 mmのガラス基板上に塗布した。

【0064】次いで、室温N₂雰囲気中で乾燥した後、感光膜の上層にポリエチレンテレフタレート製の100 μ m厚フィルムを圧着した。そして、実施例1と同様にしてホログラム露光し、露光後にホログラムの回折効率を測定したところ、 η_s =13%また η_p =7.1%であった。

実施例4

THF 4.5 gにPVCzを0.50 g、3F-Aを0.30 g、ジプロモフェニルグリシジルエーテル(以下Br₂PGE、マナック製)を0.30 g、BTTB25を0.12 g、PYRAN1を0.002 g、無水フタル酸0.06 gを溶解して感光液を作成した。

【0065】これを実施例1と同様にしてホログラム露光した。露光後の回折効率は、 η_s =32%また η_p =16%であった。この膜に紫外線を10分間照射した後、オープンで80℃で1時間、130℃で1時間加熱した後の膜厚は16 μ mであった。

実施例5

THF 4.5 gにPVCzを0.50 g、3F-Aを0.30 g、ジプロモフェニルグリシジルエーテル(以下Br₂PGE、マナック製)を0.30 g、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4'-5,5'-テトラフェニル-1,2-ビイミダゾール(以下B1225、東京化成製)を0.06 g、2-メルカプトベンゾチアゾール(アルドリッチ製)を0.03 g、および2,5-ビス-(γ -ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン(以下NKX1460、日本感光色素製)を0.002 g、を溶解し、感光液を作製した。

【0066】これを実施例1と同様にして、感光膜を作成し、ホログラム露光した。但し、露光量は100 mJ/cm²とした。露光後にホログラムの回折効率を測定したところ、 η_s =36%また η_p =19%であり、ホログラムの膜厚は16 μ mであった。

実施例6

THF 4.6 gに、PVCzを0.40 g、3F-Aを0.40 g、Br₂PGEを0.40 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート(以下TMP-A、共栄社油脂製)を0.20 g、B1225を0.10 g、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール(以下MTAT、アルドリッチ製)を0.05 gおよびNKX1460

* 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(以下6F-PM)

を用い、他は実施例1と同様に感光液を作り、ホログラム露光し、 η_s と η_p を測定した結果、次の値を得た。

10	【0067】	これを実施例5と同様にして感光膜を作成し、ホログラム露光した。露光後にホログラムの回折効率を測定した結果、 η_s =43%また η_p =18%であった。
	実施例7	実施例6で作製したホログラムを、オープンを用い、70℃で30分間加熱した後に回折効率を測定したところ、 η_s =65%また η_p =48%であった。
	【0068】	更に、オープンを用い、130℃で30分間加熱した後に回折効率を測定すると η_s =79%で η_p =72%になった。なお、ホログラムの膜厚は15 μ mであった。
20	実施例8	THF 4.4 gに、PVCzを0.60 g、3F-Mを0.40 g、Br ₂ PGEを0.40 g、TMP-Aを0.20 g、B1225を0.10 g、MTATを0.05 g、またNKX1460を0.001 g、を溶解して感光液を作成した。
	【0069】	そして、実施例3と同様にして感光膜を作成し、ホログラム露光した。露光後にホログラムの回折効率を測定すると η_s =40%また η_p =17%であった。次に、このホログラムをオープンで70℃で30分間および130℃で30分間加熱した後に再び回折効率を測定すると η_s =63%また η_p =69%であり、一方、ホログラムの膜厚は18 μ mであった。
30	実施例9	実施例6において、THFに代えてジクロロメタンを、3F-Mに代えて1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート(セントラル硝子製)を用い、他は同様にしてホログラム露光し加熱した。
	【0070】	その結果、ホログラムの回折効率は η_s =62%また η_p =50%であり、膜厚は22 μ mであった。
	実施例10	THF 4.5 gに、臭素化ポリ-N-ビニルカルバゾール(アナン製)を0.50 g、3F-Aを0.25 g、Br ₂ PGEを0.25 g、ベンゾイミダゾールを0.05 g、MTATを0.03 g、NKX1460を0.001 g、を溶解して感光液を作成し、実施例1と同様にしてホログラム露光した。
	【0071】	露光後の回折効率は η_s =8.8%また η_p =6.9%であった。次に、これをオープンで80℃1時間加熱した後に再び回折効率を測定したところ、 η_s =17%また η_p =12%であり、膜厚は14 μ mであった。
	実施例11	THF 4.5 gに、PVCzを0.50 g、3F-Aを0.20 g、Br ₂ PGE

を0.001 g、を溶解して感光液を作成した。

【0067】これを実施例5と同様にして感光膜を作成し、ホログラム露光した。露光後にホログラムの回折効率を測定した結果、 η_s =43%また η_p =18%であった。

実施例7

実施例6で作製したホログラムを、オープンを用い、70℃で30分間加熱した後に回折効率を測定したところ、 η_s =65%また η_p =48%であった。

【0068】更に、オープンを用い、130℃で30分間加熱した後に回折効率を測定すると η_s =79%で η_p =72%になった。なお、ホログラムの膜厚は15 μ mであった。

実施例8

THF 4.4 gに、PVCzを0.60 g、3F-Mを0.40 g、Br₂PGEを0.40 g、TMP-Aを0.20 g、B1225を0.10 g、MTATを0.05 g、またNKX1460を0.001 g、を溶解して感光液を作成した。

【0069】そして、実施例3と同様にして感光膜を作成し、ホログラム露光した。露光後にホログラムの回折効率を測定すると η_s =40%また η_p =17%であった。次に、このホログラムをオープンで70℃で30分間および130℃で30分間加熱した後に再び回折効率を測定すると η_s =63%また η_p =69%であり、一方、ホログラムの膜厚は18 μ mであった。

実施例9

実施例6において、THFに代えてジクロロメタンを、3F-Mに代えて1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート(セントラル硝子製)を用い、他は同様にしてホログラム露光し加熱した。

【0070】その結果、ホログラムの回折効率は η_s =62%また η_p =50%であり、膜厚は22 μ mであった。

実施例10

THF 4.5 gに、臭素化ポリ-N-ビニルカルバゾール(アナン製)を0.50 g、3F-Aを0.25 g、Br₂PGEを0.25 g、ベンゾイミダゾールを0.05 g、MTATを0.03 g、NKX1460を0.001 g、を溶解して感光液を作成し、実施例1と同様にしてホログラム露光した。

【0071】露光後の回折効率は η_s =8.8%また η_p =6.9%であった。次に、これをオープンで80℃1時間加熱した後に再び回折効率を測定したところ、 η_s =17%また η_p =12%であり、膜厚は14 μ mであった。

実施例11

THF 4.5 gに、PVCzを0.50 g、3F-Aを0.20 g、Br₂PGE

を 0.20 g、TMP-A を 0.10 g、BTTB25 を 0.12 g、PYR ANI を 0.001 g、無水フタル酸を 0.04 g、を溶解して感光液を作成した。

【0072】これを 100 μm ギャップのドクターブレードで 50×50×1 mm のガラス基板上に塗布し感光膜を作製した。そして、実施例 1 で用いた露光光学系を用い、40 mJ/cm^2 の条件で露光した。

【0073】露光後の回折効率は $\eta_s=6.5\%$ また $\eta_p=4.2\%$ であった。このホログラムをオープンで 50℃ で 30 分間加熱した後に、 N_2 ガスを流し湿度を 30% R. H. 以下としたボックス内で、21℃ のトルエン 50 wt % + キシレン (和光純薬工業製 キシレン、和光特級 50 wt % の混合液) に 1 分間浸漬し、引き上げた後に引き続いて室温の n-ペンタンに浸漬した。

【0074】引き上げた後、オープンで 80℃ で 1 時間加熱した。その結果、ホログラムの回折効率は $\eta_s=74\%$ また $\eta_p=78\%$ であり、膜厚は 6.0 μm であった。

実施例 12

実施例 11 と同様にして感光膜を作成してホログラム露光した。

【0075】露光後の回折効率は $\eta_s=6.3\%$ また $\eta_p=4.0\%$ であった。このホログラムを、 N_2 ガスを導入し、湿度を 30% R. H. 以下としたスピノータに設置した。

【0076】このホログラムに 3F-A を 5.0 g、TMP-A を 5.0 g および 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (アルドリッチ製) を 0.50 g をイソプロパノール 5.0 g、THF 3.0 g、およびトルエン 2.0 g に溶解した溶液を膜全面に渡って滴下し、1 分間保持した。

【0077】次いで、スピナを回転数 800 rpm、回転時間 1 分の条件で回転させ溶液を振り切った。次に、 N_2 ガスを流し湿度を 30% R. H. 以下としたボックス内で、紫外線ランプを 10 分間照射した。

【0078】作成したホログラムの回折効率を測定すると $\eta_s=34\%$ また $\eta_p=14\%$ であり、膜厚は、7.4 μm であった。

実施例 13

THF 8.8 g に、PVCz を 1.2 g、ポリカーボネート (帝人製、パンライト K-1300) を 0.02 g、3F-A を 0.36 g、 Br_2 PGE を 0.36 g、TMP-A を 0.18 g、B1225 を 0.09 g、MTAT を 0.05 g、NKX1460 を 0.002 g、を溶解して感光液を作成した。

【0079】これを 100 μm ギャップのドクターブレードで 50×50×1 mm のガラス基板上に塗布し感光膜を作り、これを実施例 1 で用いた露光光学系で 40 mJ/cm^2 の条件で露光した。

【0080】露光した後、 N_2 ガスを流し湿度を 20% R. H. 以下にしたボックス内で、感光膜を 16℃ に設定してある n-オクタン 180 g、ジクロロメタン 180 g、イソプロパノール 40 g の混合液に浸漬し、1 分後ゆっくりと引き

上げボックス内で約 10 分間乾燥し、次にオープンを用いて 80℃ で 30 分間加熱した。

【0081】ホログラムの回折効率を測定すると $\eta_s=75\%$ また $\eta_p=77\%$ であり、膜厚は 6.1 μm であった。

実施例 14

THF 8.8 g に、PVCz を 0.6 g、ポリ-2-ビニルナフタレン (ポリサイエンス製) を 0.6 g、F-A を 0.36 g、 Br_2 PGE を 0.36 g、TMP-A を 0.18 g、B1225 を 0.09 g、MTAT を 0.05 g、NKX1460 を 0.002 g、を溶解して感光液を作成した。

【0082】これを 200 μm ギャップのドクターブレードで 50×50×1 mm のガラス基板上に塗布し感光膜を作成した。これを、実施例 1 で用いた露光光学系で 40 mJ/cm^2 露光した。

【0083】露光後の回折効率は $\eta_s=8.5\%$ また $\eta_p=5.9\%$ であった。オープンを用い、80℃ で 1 時間加熱後に再び回折効率を測定すると $\eta_s=61\%$ また $\eta_p=51\%$ になり、また膜厚は 8.8 μm であった。

実施例 15

20 ジクロロメタン 2.0 g と THF 2.5 g の混合液に、PVCz を 0.50 g、3F-A を 0.20 g、 Br_2 PGE を 0.20 g、TMP-A を 0.10 g および合成例 1 で作製したピレン-シクロペンタジエニル-鉄-ヘキサフルオロアンチモン酸塩の 20 wt % アセトン溶液を 0.10 g、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン) を 0.001 g、無水フタル酸を 0.04 g、を溶解して感光液を作成した。

【0084】これを実施例 1 と同様塗布して後、ホログラム露光を行い、次いでオープンで 80℃ 1 時間および 130℃ 1 時間加熱してホログラムを作成した。その結果、ホログラムの回折効率は $\eta_s=46\%$ また $\eta_p=22\%$ であり、膜厚は 19 μm であった。

合成例 1

N_2 ガスを流したフラスコにフェロセンを 6.20 g、ピレンを 6.74 g、塩化アルミニウムを 8.89 g、アルミニウム粉末を 0.90 g、を投入し、攪拌しながら 110℃ で 12 時間加熱した。

【0085】氷水 100 ml を加え攪拌した後に固形分を濾別し、濾液の水層をヘキサンで洗浄した。この水層にヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム 8.62 g の水溶液 100 ml を加え、数時間静置した。

【0086】生成した沈澱物を濾過し水洗した後に真空乾燥し、ピレン-シクロペンタジエニル-鉄-ヘキサフルオロアンチモン酸塩を合成した。

【0087】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機物を用い光重合反応を利用したホログラム材料を使用することにより、回折効率の高いホログラムを作成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

G 0 3 F 7/027

7/028

7/038

識別記号

5 0 2

庁内整理番号

F I

技術表示箇所